Zur

qualitativen und quantitativen Bestimmung

des

Formaldehyds.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

am 18. Mai 1903

von

August Pfaff

aus

Würzburg.

ACAD. LUGD.BAT. BIBL.

Würzburg.

Buchdruckerei Alexander Borst.

1903.

Meinen teuren Eltern in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. L. Medicus vom Mai 1901 bis Februar 1903 im technologischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

Professor Dr. L. Medicus

für die mir bei Ausführung der Arbeit in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets in so reichem Masse bezeugte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Der Formaldehyd HCHO wird vielfach als Konservierungsmittel verwendet und verschiedenen Lebensmitteln wie Milch, Bier, Wein, Fleisch häufig zugesetzt. Da Formaldehyd gesundheitsschädlich wirkt, ist sein Zusatz zu Nahrungsmitteln verboten.

I. Qualitative Nachweise.

Zum qualitativen Nachweis desselben in Lebensmitteln werden nun, in den Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln für das deutsche Reich folgende Methoden empfohlen[1]:

Von Flüssigkeiten unterwirft man 100 ccm der Destillation und fängt 20—25 ccm Destillat auf. Feste Körper werden zerkleinert und mit kaltem Wasser ausgezogen; von den vereinigten Auszügen destilliert man etwa $^1/_4$ Raumteil ab. In dem Destillate wird der Formaldehyd nach folgendem Verfahren nachgewiesen.

a) 10 ccm des Destillates werden mit 2 Tropfen einer ammoniakalischen Silberlösung [erhalten durch Auflösen von 1 g Silbernitrat in 30 ccm Wasser mit verdünntem Ammoniak, bis der anfänglich entstehende Niederschlag sich wieder gelöst hat und Auffüllen der Lösung mit Wasser auf 50 ccm] versetzt; nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln entsteht bei Gegenwart von Formaldehyd eine schwarze Trübung[1]).

[1]) Heft I. 1897 pag. 24.

b) 1 Tropfen des Destillats wird mit einem Tropfen Ammoniak auf einem Objektträger verdampft, wobei charakteristische Krystalle von Hexamethylentetramin hinterbleiben. Diese Verbindung gibt mit Mercurichlorid, Phosphor-Molybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid und zahlreichen anderen Substanzen charakteristisch krystallisierende Doppelverbindungen, die man unter dem Mikroskop beobachtet [2].

c) mit Peptonlösung und konzentrierter Schwefelsäure versetzt, zeigt das Formaldehyd enthaltende Destillat eine (schweflige) Blaufärbung [3] [4].

d) Versetzt man das Destillat mit einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung, so färbt es sich bei Gegenwart von Formaldehyd rot [5].

Zu den in Heft I, 1897 angegebenen Prüfungen wurden nun in Heft II. 1899. S. 82 noch folgende hinzugefügt:

a) 2—3 ccm des Destillates werden mit einigen Körnchen krystallisierten Resorcins versetzt und mit dem gleichen Raumteil 40 % Natronlauge erwärmt [6].

Es tritt noch Rotfärbung bei einer Verdünnung von 1 : 10000 ein.

b) Zu 2—3 ccm wird ein Tropfen 1 %ige Phenollösung gesetzt, worauf man die Mischung auf konzentrierte Schwefelsäure schichtet [7].

Es tritt die Bildung eines karmoisinroten Ringes noch bei einer Verdünnung von 1 : 200000 ein.

---

[1]) B. T. Thomson. Chem. News 1895. Bd. 71. S. 247.

[2]) Romyn. Pharm. Ztg. 1895. Bd. 40. S. 407.

[3]) Färbung ist violett. (D. Verf.)

[4]) Richmond u. Boseley Analyst 1895. Bd. 20. S. 154.

[5]) S. Rideal, Analyst 1895. Bd. 20. S. 157.

[6]) Lebbin. Pharm. Zeitung 1896. 681.

[7]) Hehner. Analyst 21. S. 94—97. Chem. Zeitschr. Bl. 1896. 1. 1145.

c) Hehner[1]) prüft Essig auf Formaldehyd, indem er einen Tropfen Milch hinzufügt und alsdann auf konzentrierte Schwefelsäure schichtet. Ein blauer Ring zeigt Formaldehyd an. Acetaldehyd gibt die Reaktion nicht.

d) Nach Weber und Tollens[2]) werden Lösungen von Formaldehyd mit einigen Tropfen 1 %iger Phloroglucinlösung und dem gleichen Raumteil Salzsäure von 1,19 spez. Gewicht längere Zeit erwärmt. Es tritt weissliche Trübung und dann Abscheidung gelbroter Flocken ein.

Ausser den obengenannten, in den Vereinbarungen festgesetzten Reagentien auf Formaldehyd sind nun noch folgende zu erwähnen:

1. Der Formaldehydlösung bezw. dem Destillat wird zugesetzt eine wässerige Lösung von p. Dihydrazinodiphenylchlorhydrat; es entsteht ein gelber Niederschlag[3]) oder in grosser Verdünnung gelbliche Trübung durch Abscheidung eines Hydrazons von der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_4 \,.\, NH - N = CH_2 \\ C_6H_4 \,.\, NH - N = CH_2. \end{matrix}$$

2. Die Formaldehydlösung wird mit 1 ccm verdünnter Phenylhydrazinchlorhydratlösung, einigen Tropfen frisch bereiteter Nitroprussidnatriumlösung und 1 bis 2 ccm konzentrierter Natronlauge versetzt; es entsteht eine Blaufärbung, die nach kurzer Zeit über grün, gelb, hellbraun in rot übergeht[4]).
3. salzsaures Phenylhydrazin gibt mit Formaldehyd und Natronlauge eine rosarote Färbung, die noch bei sehr grosser Verdünnung eintritt[5]).
4. salzsaures Phenylhydrazin, Ferrichlorid und konzentrierte Schwefelsäure unter Kühlung mit Formaldehydlösung zusammengebracht, geben Rotfärbung[6]).

---

[1]) Hehner. Analyst 21. S. 94—97. Chem. Zeitschr. Bl. 1896. 1. 1145.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1897. 30; 2510.

[3]) C. Neuberg. Ber. d. chem. Ges. 1899; 32, 1901.

[4]) Enric. Rimini. An. de Farm. 98. 97.

[5]) E. Riegler 1900. 41; 769—770. Ph. Centr. Halle.

[6]) C. Arnold u. Menzel. Ztschr. f. Nahrungs- u. Genussmittel 1902; 353

5. Nessler's Reagens Auf Zusatz desselben noch in sehr verdünnten Formaldehydlösungen Gelbfärbung, in konzentrierteren gelb bis orangefarbener Niederschlag[1]).
6. Mit Anilinwasser tritt weissliche Trübung ein unter Bildung von Anhydroformaldehydanilin, am besten eintretend in ganz schwach saurer Lösung[2]).
7. Man löst Diphenylamin in schwefelsäurehaltigem Wasser und lässt das formaldehydhaltige Destillat in die Diphenylaminlösung tropfen. Dann kocht man letztere auf. Ist Formaldehyd vorhanden, so erhält man einen weissen, flockigen Niederschlag, der bei längerem Kochen grünlich werden kann[3]).
8. mit Phloroglucin und Natronlauge tritt Rotfärbung ein[4]).
9. Auch zahlreiche Alkaloide geben mit Formaldehyd bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure charakteristische Farbenreaktionen[5]). Stellt man z. B. die Formaldehyd enthaltende Flüssigkeit in einem Schälchen unter eine Glasglocke und stellt daneben ein Porzellanschälchen, in dem ein Krystall von Morphiumchlorhydrat mit 10 Tropfen Schwefelsäure (6 Teile konzentrierter H_2SO_4, 1 Teil Wasser) übergossen wurde, so nimmt die Schwefelsäure nach kurzer Zeit eine purpurrote, allmählich blau werdende Färbung an, andere Aldehyde geben diese Reaktion nicht.
10. Grünhut[6]) empfiehlt speziell für Milch, die Unterschichtung derselben mit Schwefelsäure ohne Destillation. Bei Anwesenheit von Formaldehyd zeigt sich an der Berührungszone ein violetter Ring.

Der Formaldehyd-Nachweis in dieser Form ist indessen leicht unsicher, da der in allen Fällen auftretende rötlich-braune Ring leicht zu Verwechslungen führen kann.

---

[1]) A. Jorissen. Journal de pharmac. de Liège.
[2]) D. Henault. Bull. Asso. Belg. Chim. 1899. 13; 436—442.
[3]) Fresen. Zeitschr. f. analyt. Chemie 39; 329.
[4]) P. C. H. 40; 101.
[5]) Fresen. Zeitschr. f. analyt. Chemie 39; 329.
[6]) „ „ „ „ „ „ 330.

Auch Menzel und Arnold[1]) betonen, dass bei Anwendung ihrer Methode, Zusatz von Ferrichlorid, Schwefelsäure und salzsaurem Phenylhydrazin eine Trennung des Formaldehyds vom damit versetzten Lebensmittel durch Destillation nicht notwendig sei. Es empfiehlt sich jedoch, wie meine Erfahrungen gelehrt haben, derartige Farbenreaktionen stets mit dem farblosen Destillat zu machen.

Bei der grossen Anzahl der vorliegenden Reagentien war es nun sehr wünschenswert, den Wert der Verwendbarkeit derselben genau festzustellen. Ich habe nun Versuche betreffend die Empfindlichkeit der einzelnen in der Weise gemacht, dass ich mir zunächst die entsprechenden Formaldehyd-Verdünnungen herstellte und alsdann die Schärfe des Formaldehydnachweises für die einzelnen Verdünnungsgrade beobachtete. Dabei wurde stets in der Weise verfahren, dass mit der konzentriertesten Formaldehyd-Verdünnung begonnen wurde und das Auftreten der betreffenden Formaldehyd-Reaktion bis zu ihrem Versagen durch die einzelnen Verdünnungsgrade hindurch beobachtet wurde. Auf diese Weise war es möglich, sowohl die Sicherheit als auch die Schärfe eines jeden Reagens genau festzustellen. Die dabei verwendeten Formaldehyd-Verdünnungen hatten folgende Verhältnisse:

1 : 1000
1 : 5000
1 : 10000
1 : 25000
1 : 50000
1 : 75000
1 : 100000
1 : 250000
1 : 500000.

Um ferner die Intensität der obigen Reagentien auch in mit Formaldehyd versetzten Lebensmitteln kennen zu lernen, wurde noch Formaldehyd in denselben Verhältnissen mit je 100 ccm Wein, Bier und Milch verdünnt und die Destillate derselben in der nämlichen Weise untersucht. Die erhaltenen Destillate, selbst aus

---

[1]) Ztschr. f. Nahrungs- u. Genussmittel 1902; 353.

sehr verdünnten Formaldehydlösungen, gaben die betreffenden Reaktionen fast mit derselben Schärfe wieder, wie die einfachen wässerigen Verdünnungen, was auf eine fast vollständige Abscheidung des Formaldehyds aus dem damit versetzten Mittel durch Destillation schliessen lässt. Sämtliche Reaktionen mit Ausnahme der Diphenylamin-[1]) und Resorcinprobe[2]) traten schon in der Kälte ein.

Es zeigte sich nun, dass mit Ausnahme der Romyn'schen Hexamethylentetramin Krystallprobe (die charakteristischen Hexamethylentetramin-Krystalle traten schon bei einer Formaldehyd-Verdünnung 1 : 5000 nicht mehr auf), sämtliche aufgeführte Reagentien bis zur Verdünnung 1 : 10000 gleichmässig gute Resultate ergaben.

Die Alkaloidprobe[3]) zeigte die entsprechende Färbung erst nach mehrstündigem Stehen.

Bei der nächsten Verdünnung 1 : 25000 versagte die Alkaloidprobe alsdann vollständig. Die Färbung trat selbst nach 24 stündigem Stehen nicht ein.

Verdünnung 1 : 50000 blieben aus:

1. die Neuberg'sche Probe[4])
2. die Diphenylaminreaktion.

Verdünnung 1 : 75000.

Eintritt der Reaktion blieb aus

a) mit ammoniakalischer Silberlösung
b) „ Resorcin und Natronlauge
c) „ wässeriger Anilinlösung
d) „ Fuchsinschwefelsäure.

Verdünnung 1 : 100000.

Der Formaldehyd-Nachweis mit salzsaurem Phenylhydrazin, Eisenchlorid und Schwefelsäure gelang nicht mehr.

Verdünnung 1 : 250000.

---

[1]) Siehe Seite 8.
[2]) „ „ 6.
[3]) „ „ 8.
[4]) „ „ 7.

Schwach, aber immerhin noch deutlich erkennbar traten nach Ablauf einiger Minuten auf, folgende Reaktionen:

a) mit Phloroglucin und Natronlauge

b) „ Phenol und Schwefelsäure

c) „ Phenylhydrazin und Natronlauge

d) „ Nessler's Reagens.

Die mit Phloroglucin und Natronlauge eintretende Färbung war violett geworden.

Bei der Verdünnung 1 : 500000 waren nur noch die Probe mit Pepton und Schwefelsäure übrig, ferner war die Reaktion von Rimini mit Phenylhydrazin, Nitroprussidnatrium und Natronlauge noch zu verwenden, beide jedoch noch sehr scharf zu erkennen und augenblicklich eintretend. Bei Riminis Reaktion war die auftretende Färbung infolge der grossen Verdünnung des Formaldehyds hellblau, die blaue Farbe ging dann rasch über gelb in rot über.

Fasst man die Ergebnisse der qualitativen Untersuchnngen kurz zusammen, so sieht man, dass die Pepton-Schwefelsäure und Rimini'sche Probe unter den qualitativen Formaldehyd-Nachweisen den ersten Platz einnehmen. Bei der ersteren ist, wenn die Probe im Destillate gemacht wird, jede Täuschung ausgeschlossen, da der violette Ton des Farbenringes sich deutlich und tagelang dauernd der ganzen Flüssigkeit beim Schütteln mitteilt. Bei Abwesenheit des Formaldehyds tritt keine ausgesprochene Färbung auf. Ebenso unverkennbar, dabei fast noch schärfer ist die Rimini'sche Probe; nur hat man darauf zu achten, dass zuerst Grün- bezw. Blaufärbung eintritt, da die aus diesen nach kurzer Zeit entstehende Rotfärbung auch ohne Formaldehyd durch Zersetzung des Phenylhydrazins eintritt.

Es liegt ferner der Gedanke nahe, dass diese Reaktionen auch mit anderen Aldehyden beziehungsweise Ketonen hätten eintreten können. Es war deshalb geboten, auch das Verhalten der genannten Formaldehyd-Reagentien gegen solche kennen zu lernen.

Die hier wohl am meisten in Betracht kommenden Verbindungen sind wohl Acetaldehyd und Aceton. Es wurden nun wieder von beiden Verbindungen Verdünnungen hergestellt und das Verhalten derselben gegen die einzelnen Agentien in derselben Weise wie auf Seite 9 geprüft. Die Verdünnungen waren im Verhältnisse:

1 : 10000
1 : 25000
1 : 50000

hergestellt.

Mit Acetaldehyd zeigten nun folgende Reagentien Veränderungen.

1. mit fuchsinschwefliger Säure: Rotfärbung
2. „ Phloroglucin und Natronlauge: Violettfärbung
3. „ Phenol und Schwefelsäure: Orange-Ring
4. „ Pepton und Schwefelsäure: grüne Zone.

Die anderen Reagentien blieben ohne Einwirkung auf Acetaldehyd. Die einzelnen Verdünnungsgrade waren ohne Belang, da die obengenannten Färbungen durch alle Verdünnungen hindurch auftraten.

Noch indifferenter war das Verhalten der Formaldehyd-Reagentien gegen Aceton.

Hier lieferte nur Phloroglucin violette Färbung.

Mit Phenol und Schwefelsäure blieb der Farbenring gänzlich aus.

Mit Pepton und Schwefelsäure war die Trennungszone wiederum grün.

Hieraus geht hervor, dass mit Ausnahme der fuchsinschwefligen Säure und des Phloroglucins mit Natronlauge, sämtliche erwähnten Formaldehyd-Reagentien als völlig einwandfrei bezeichnet werden können; bezüglich ihrer Intensität gelten die Seite 10 und 11 aufgezeichneten Beobachtungen. Nur die fuchsinschweflige Säure wäre, als allgemeines Aldehydreagens, eventuell zu verwerfen, während Phloroglucin mit Natronlauge nur bei sehr grossen Formaldehyd-Verdünnungen zu Täuschungen führen kann.

Bis zur Verdünnung 1 : 50000 tritt nämlich noch die Rotfärbung ein, welche jedoch nach einigen Minuten in violett übergeht. Bei noch grösserer Verdünnung z. B. 1 : 100000 tritt sofort die violette Färbung auf.

Zu einigen Bedenken könnte vielleicht auch der mit Acetaldehyd auftretende orange Ring Anlass geben, da er immerhin mit dem durch Formaldehyd entstehenden karmoisinroten Ring leicht verwechselt werden kann. Es empfiehlt sich bei Anwendung dieser Reaktion, mit sehr verdünnter Formaldehydlösung stets eine Kontrollreaktion anzustellen.

Angeregt durch einen Artikel der Forschungsberichte[1]) betreffend das natürliche Vorkommen von Formaldehyd in Nahrungsmitteln untersuchte ich noch eine Reihe von Bier- und Weindestillaten auf eventuell bei ihrer Darstellung entstandenen Formaldehyd oder ähnlichen Körper.

Es wurden der Destillation unterworfen:

6 Frankenweine
1 Sherry
2 Rotweine, deutsch
2 Rotweine, französisch
3 verschiedene Biere.

Die Untersuchungen ergaben jedoch keinerlei Anhaltspunkte, welche auf die Anwesenheit von Formaldehyd deuten könnten.

II. Quantitative Bestimmung.

Die vielfache Verwendung des Formaldehyds sowohl in der Technik und der Medizin, als auch in der chemischen Synthese hat eine genaue quantitative Bestimmung dieses Körpers erfordert. Es sind nun, wie es bei einem so reaktionsfähigen Körper zu erwarten war, bereits eine ganze Reihe von quantitativen Bestimmungsmethoden gefunden worden. Ein Teil derselben beruht auf der leichten Oxydation des Formaldehyds zu Ameisensäure, beziehungsweise Kohlensäure, während wieder andere die grosse Additions- und Kondensationsfähigkeit des Formaldehyds zur Basis haben.

---

[1]) Forschungsberichte 1897, 8.

Auch eine gasvolumetrische und mehrere colorimetrische Methoden sind vorhanden.

Ich habe nun hier, wie bei den qualitativen Versuchen mich bemüht, die beste und bequemste Methode unter den vielen vorhandenen auszuscheiden und habe ich zu diesem Zwecke fast alle der hier folgenden Methoden genauen Nachprüfungen unterzogen. Auch ist es mir gelungen, eine neue, sehr bequeme und dabei doch genaue Methode zu finden. Zunächst handelte es sich nun, unter den vorhandenen Methoden diejenige zu finden, welche leicht und schnell ausführbar, stets als Kontrolle der anderen dienen konnte. Nach den vorliegenden Litteraturberichten war es, besonders die von Romyn [1]) gefundene Jod-Methode, die als zuverlässig empfohlen wurde. In der Tat waren die erhaltenen Resultate bei Abwesenheit von Alkohol nnd anderen Aldehyden stets fast ganz gleichmässig, besonders bei Befolgung der vom Verein für chemische Industrie [2]) empfohlenen Arbeitsweise, so dass ich dieselbe auch meistens als Kontrollmethode angewendet habe. Die Methode von Romyn ist auf die leichte Oxydierbarkeit des Formaldehyds durch Jod in alkalischer Lösung gegründet. Folgende Formel ist der Reaktion zu Grunde gelegt.

$$HCHO + 2\,NaOH + 2\,J = HCOOH + 2\,NaJ + H_2O.$$

Die oben erwähnte empfohlene Arbeitsweise ist folgende: Durch Verdünnen mit Wasser stellt man sich eine 2 %ige Lösung von Formaldehyd dar. In eine grosse Stöpselflasche von $^1/_2$ Liter Inhalt mit gut eingeschliffenem Glasstopfen bringt man 30 ccm Normalnatronlauge und 5 ccm der verdünnten Formaldehydlösung. Hiezu fügt man unter beständigem Umschütteln der Formaldehydlösung aus einer Bürette 40—70 ccm einer $^1/_5$ Normaljodlösung, bis die Flüssigkeit lebhaft gelb erscheint. Man schliesst die Flasche, schüttelt noch eine Minute lang kräftig durch, säuert mit 40 ccm normal HCl an und titriert nach einigem Stehen den Ueberschuss des Jods mit $^1/_{10}$ Normalthiosulfatlösung zurück, wobei man gegen Ende der Titration sich des Stärkekleisters bedient.

---

[1]) Ztschr. f. analyt. Chemie 36, 18.

[2]) „ „ „ „ 40, 1901.

1 ccm Normaljodlösung entspricht 0,015 g Formaldehyd nach obiger Gleichung.

Gewichtsanalytische Methoden sind fünf bekannt und in Gebrauch gekommen. Ich begann mit der von Neuberg gefundenen. Dieselbe stützt sich darauf, dass das zuerst von E. Fischer [1]) erhaltene und von Arheidt [2]) näher untersuchte p. Dihydrazinodiphenyl mit Formaldehyd, das bereits bei den qualitativen Bestimmungen erwähnte Hydrazon bildet [3]). Die Verbindung ist unlöslich in Benzol, Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, von Mineralsäuren wird sie zersetzt. Andere Aldehyde geben mit salzsaurem Diphenylendihydrazin keine, oder in Alkohol leicht lösliche Verbindungen. Für den qualitativen Nachweis ist Reindarstellung des Diphenylendihydrazinchlorhydrats nicht erforderlich; zur quantitativen Bestimmung ist nur das reinste, mehrfach umkrystallisierte Präparat zu verwenden. Das von mir verwendete p. Dihydrazinodiphenyl war von mir selbst dargestellt und 2 mal umkrystallisiert:

Darstellungsweise [4]):

50 g Diamidodiphenylchlorhydrat wurden mit 40 g 37 % Salzsäure und 500 g Wasser zusammengebracht und unter guter Kühlung diazotiert. Alsdann wurde die Flüssigkeit unter sorgfältiger Kühlung in eine salzsaure Lösung von 250 gr Zinnchlorur allmählich eingetragen. Nach 2 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade scheidet sich beim Erkalten das salzsaure Diphenylendihydrazin als hellbrauner Niederschlag ab.

Neuberg [5]) gibt folgende Arbeitsweise für seine Methode an: Zu der kalten wässerigen Lösung des Reagens setzt man unter beständigem Umrühren die formaldehydhaltige Flüssigkeit und erwärmt im Verlaufe einer Viertelstunde allmählich auf 50—60 °. Man lässt nun absetzen und filtriert ohne weiteren Verzug, am besten in einen Gooch'schen Tiegel an der Saugpumpe. Das

---

[1]) Berichte 9; 981.

[2]) Annalen d. Chem. 239; 208.

[3]) Seite 7.

[4]) Annalen d. Chemie 329; 207.

[5]) Berichte 1899. 32; 1961.

Hydrazon wird erst mit heissem Wasser, dann mit Alhohol und schliesslich mit Aether ausgewaschen. Dann im Trockenschrank bei 90 ⁰ getrocknet und gewogen. Der Tiegelinhalt muss hellgelb bleiben. Ich arbeitete mit folgenden Konzentrationsverhältnissen: 5 ccm käufliche ungefähr 40 %ige Lösung wurden auf 1 Liter verdünnt und davon je 20 ccm der Behandlung mit 0,20 p. Dihydrazinodiphenyl in 100 ccm Wasser gelöst unterworfen.

Die erhaltenen Resultate waren auf 100 ccm der käuflichen Lösung berechnet.

36,47 g Formaldehyd
35,42 „ „
36,03 „ „
35,71 „ „

Es liegen also immerhin beträchtliche Schwankungen unter den einzelnen Resultaten vor, die noch mehr ins Auge fallen, beim Vergleich der nach der Jodmethode gemachten Analysen, bei welchen die Differenzschwankungen der Resultate nie über 0,2 g hinausgingen.

Nach der Jod-Methode erhaltene Resultate

37,1 g }
36,9 „ } in 100 ccm.

Die Methode wird hauptsächlich empfohlen zur Bestimmung des Formaldehyds bei Gegenwart anderer Aldehyde und Ketone, da solche nicht mit p. Dihydrazinodiphenyl reagieren. Die Resultate weisen, wie Neuberg bestätigt, einen Verlust von Formaldehyd auf.

Clowes[1]) bnnutzt die Kondensation von Formaldehyd mit gleichen Molekülen Phloroglucin zur Bestimmung des Formaldehyds.

Formel:

$$C_6H_3(OH)_3 + CH_2O = C_7H_6O_3 + H_2O$$

Arbeitsweise: Die genau abgemessene Formaldehydflüssigkeit wird mit der konzentrierten salzsauren Lösung des Phloroglucins gemischt und 2 Stunden im Wasserbade bei 70—80 ⁰ im Kolben

[1]) Berichte 1899; 32; 2841—48.

mit Steigrohr erhitzt. Am folgenden Tage wird der etwas schleimige Niederschlag unter sehr gelindem Saugen in einem mit Asbest beschickten, gewogenen Gooch'schen Tiegel abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und 4 Stunden lang im Wassertrockenschrank getrocknet. Da das Formaldehyd-Phloroglucid sehr hygroskopisch ist, muss der Tiegel im Wägegläschen gewogen werden. Die Konzentrationsverhältnisse bei der Nachprüfung waren die nämlichen, wie bei der Neuberg'schen Bestimmung.

20 ccm der Formaldehydlösung, die durch Verdünnen von 5 ccm käuflichem Formaldehyd auf 1000 ccm dargestellt worden war, wurden mit 0,2 g gelöstem salzsauren Phloroglucin in der oben angegebenen Weise behandelt. Die Ergebnisse der Analysen näherten sich hier den mittelst der Jod-Methode erhaltenen Zahlen, ja gingen teilweise sogar darüber hinaus, was sich vielleicht erklären lässt, dass durch die teilweise Löslichkeit des Phloroglucids im Fällungsmittel, wie auch durch das Zurückhalten von Wasser beim Trocknen leicht Fehlerquellen entstehen können, die sich allerdings manchmal zu kompensieren schienen. Auch ist das Erhitzen in mit Steigrohr versehenen Gefässen nicht einwandfrei, da jedenfalls Verdunstung von Formaldehyd stattfindet. Die erhaltenen Resultate waren:

37,45 g	in 100 ccm käuflicher Formaldehydlösung.
36,84 „	
36,97 „	
37,32 „	

Die Methode wird besonders empfohlen in Fällen, in denen es sich handelt, Formaldehyd in seinen Verbindungen, d. h. Methylen in doppelter Sauerstoffverbindung, quantitativ zu bestimmen.

3. Orchard[1]) gründet seine quantitative Methode auf die bekannte Reduktion ammoniakalischer Silberlösung durch Aldehyde. Seine Arbeitsweise war folgende: 10 ccm einer etwa 0,1 % Formaldehydlösung fügt man zu einem Gemenge von 25 ccm $^1/_{10}$ normal Silbernitratlösung und 10 ccm verdünntem Ammoniak von 0,88 spezifischem Gewicht in 50 ccm Wasser und erhitzt mindestens 4 Stunden lang am Rückflusskühler. Man filtriert das aus-

[1]) The an 22. 4, Zeitschr. f. anal. Chem. 1897 Bd. 36 S. 719.

geschiedene Silber ab und bringt es als solches zur Wägung. Auch kann man im Filtrate das überschüssige Silbernitrat titrimetrisch bestimmen.

Gearbeitet wurde von mir wieder mit einer Lösung von 5 ccm käuflichem Formaldehyd auf 1000 ccm. Die Wägungen des abgeschiedenen Silbers wurden zuerst nach 4 stündigem Erwärmen, dann, da die Resultate stets zu niedrig waren, nach 6—8 stündigem Erwärmen im Wasserbade vorgenommen. Die Resultate waren auch dann noch zu niedrig; doch immerhin bedeutend näher den mit der Kontroll-Methode erhaltenen Zahlen.

35,976 g in 100 ccm 36,1258 „ „ „ „	nach achtstündigem Erwärmen.
35,394 g in 100 ccm 35,158 g „ „ „	nach vierstündigem Erwärmen.

Die vierte gewichtsanalytische Bestimmung ist von Vanino[1]) gefunden. Dieselbe beruht auf folgenden Prinzipien. Versetzt man eine Formaldehydlösung mit Silbernitrat und Natronlauge, so scheidet sich elementares Silber und Silberoxyd aus. Gibt man zu diesem Gemisch verdünnte Essigsäure, so geht das Silberoxyd in Lösung, während das ausgeschiedene Silber unverändert zurückbleibt. Die bei dieser Methode in Betracht kommenden Reaktionen sind:

$$4\,AgNO_3 + 4\,NaOH = 2\,Ag_2O + 4\,NaNO_3 + 2\,H_2O.$$

$$2\,Ag_2O + 2\,NaOH + 2\,HCHO = 2\,HCOONa + 4\,Ag + 2\,H_2O.$$

Zur Ausführung löst man 2 g Silbernitrat in Wasser, gibt reine chlorfreie Natronlauge bis zu stark alkalischer Reaktion hinzu und lässt dann sofort unter Umrühren in diese Mischung 5 ccm einer Formaldehydlösung aus 10 ccm käuflichem Formaldehyd und 100 ccm Wasser hergestellt, fliessen und stellt dann das Gemisch vor Licht geschützt, bei Seite. Nach ungefähr einer Viertelstunde giesst man die klare überstehende Flüssigkeit auf ein zuvor gewogenes Filter, digeriert den Niederschlag 3—4 mal mit ungefähr 5 %iger Essigsäure und bringt ihn aufs Filter.

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 40. 11. p. 720.

Hierauf wäscht man so lange mit durch Essigsäure schwach angesäuertem Wasser aus, bis auf Zusatz verdünnter Salzsäure keine Chlorreaktion mehr eintritt, trocknet bei 105 ° und wägt.

$$216 \text{ g Ag} = 30 \text{ g } CH_2O.$$

Die Methode ist nur empfehlenswert. Die erhaltenen Resultate schlossen sich gut an die mit der Jod-Methode erhaltenen Zahlen an.

36,9	g	in	100	ccm	CH_2O =	Lösung
36,84	„	„	„	„	„	„
36,79	„	„	„	„	„	„
36,81	„	„	„	„	„	„

Als letzte Gewichtsanalytische Bestimmung wäre noch die Trillat'sche Methode zu erwähnen, nach welcher sich ein Molekül Formaldehyd mit einem Molekül Anilin nach Ablauf von 48 Stunden quantitativ vereinigen soll. Das in Wasser unlösliche Produkt wird abfiltriert, getrocknet bei 40 ° und gewogen. Diese Methode ist sehr umständlich und gibt überdies ganz ungenaue Resultate. Die Schwankungen betragen 3—5 g des Formaldehydgehaltes auf 100 ccm käufliche Lösung.

Von Klar [1]) wurde diese Methode unter Zuhilfenahme von Congo als Indikator, zu einer massanalytischen umgearbeitet. Derselbe setzt Anilin in bekannter Menge im Ueberschusse zu der zu bestimmenden Formaldehydlösung. Durch Zurücktitration des überschüssigen nicht gebundenen Anilins findet man die Formaldehydmenge, welche sich mit dem Anilin vereinigt hat. Dieses Verfahren gibt ebenso ungenaue Resultate wie das erste und wird sich deshalb in der Praxis auch kaum behaupten können.

Bei den nun folgenden weiteren massanalytischen Methoden habe ich mit der bekanntesten begonnen. Es ist dies die von Legler [2]) gefundene, beruhend auf der Bildung von Hexamethylentetramin $N_4(CH_2)_6$ aus Formaldehyd und Ammoniak.

Eine Lösung von bekanntem Ammoniakgehalt wird im Ueberschusse zugesetzt und das nicht gebundene überschüssige Ammoniak mit Normalschwefelsäure zurücktitriert. Indikator ist Rosolsäure.

---

[1]) Ph. Ztschr. 40, 611.

[2]) Ber. 16. S. 1333.

Die Reaktion verläuft nach folgenden Formeln:

$$6\ CH_2O + 4\ NH_3 = (CH_2)_6N_4 + 6\ H_2O.$$

Das deutsche Arzneibuch hat diese Methode in etwas veränderter Form, wie folgt aufgenommen. Zu der nach einstündigem Stehen erhaltenen Hexamethylentetraminflüssigkeit wird eine bekannte Menge Normalsalzsäure gegeben, wodurch das freie Ammoniak gebunden wird. Die überschüssige Salzsäure wird mit Normalkalilauge und Rosolsäure als Indikator bestimmt. Die Arbeitsweise, welche die Pharmakopoea Germanica vorschreibt, ist auf jeden Fall der direkten Titration des freien Ammoniak mit Säure vorzuziehen, weil das gebildete Hexamethylentetramin nicht ganz neutral reagiert und sich ferner leicht mit freier Säure zersetzt[1]. Die nach der Legler'schen Methode erhaltenen Resultate waren zu niedrig. Dieselben differierten fast um 2 g Formaldehydgehalt auf 100 ccm käufliche Lösung berechnet. Die Bestimmungen nach Vorschrift des Deutschen Arzneibuches ergaben ebenfalls eine Minusdifferenz, jedoch bedeutend kleiner als erstere.

Erhaltene Resultate nach der Vorschrift des Deutschen Arzneibuches:

36,72 g
36,68 „
36,78 „
36,90 „
} in 100 ccm käuflicher Formaldehydlösung.

Nach Smith[2] kann man ferner den Formaldehydgehalt einer Lösung mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bestimmen. Nach seiner Angabe wird Formaldehyd von Kaliumpermanganat in der Kälte zu Ameisensäure oxydiert, in der Wärme beim Kochen zu Wasser und Kohlensäure.

Folgendes Formelbild wird der Reaktion zu Grunde gelegt:

1. $2\ KMnO_4 + KOH + 3\ HCHO = 2\ MnO(OH)_2 + 3\ HCOOK$ } in der Kälte

2. $4\ KMnO_4 + 2\ KOH + 3\ HCHO = 4\ MnO(OH)_2 + 3\ K_2CO_3$ } in der Wärme.

[1] Chem. Ztg. Peska 1901. 25, 743.
[2] The an 21. 148.

Bei beiden Ausführungen ist indes der Endpunkt schwer erkennbar.

Vanino[1]) hat nun die Oxydation des Formaldehyds durch Kaliumpermanganat in stark schwefelsaurer Lösung ausgeführt.

Verlauf des Prozesses:

$$4\ KMnO_4 + 6\ H_2SO_4 + 5\ HCHO =$$
$$2\ K_2SO_4 + 4\ MnSO_4 + 5\ CO_2 + 11\ H_2O.$$

Die Arbeitsweise war folgende: 35 ccm $^2/_{10}$ Kaliumpermanganatlösung in gutschliessender geräumiger Glasstöpselflasche werden verdünnt mit einer abgekühlten Mischung von 30 g konzentrierter Schwefelsäure und 50 g Wasser. In diese Flüssigkeit lässt man 5 ccm einer zirka 1 $^0/_0$igen Formaldehydlösung langsam einfliessen. Man verschliesst die Flasche und stellt unter Umschütteln bei Seite. Der Ueberschuss an Kaliumpermanganat wird mit einer empirischen, gegen Kaliumpermanganat eingestellten, etwa $^1/_{10}$ normalen Wasserstoffsuperoxydlösung zurücktitriert. Die Resultate waren befriedigend und deckten sich im Allgemeinen mit der Jodmethode:

Resultate:

36,82 g
36,90 „
36,75 „
36,88 „
} in 100 ccm käuflicher Formaldehydlösung.

Die nun folgende Bestimmungsmethode ist von Grützner[2]) gefunden und beruht auf der Reduktionsfähigkeit des Aldehyds gegen Chlorate. Bringt man nämlich zu einer mit Salpetersäure angesäuerten Formaldehydlösung chlorsaures Kali, so wird dasselbe zu Salzsäure reduziert. Die Salzsäure setzt sich wiederum mit einer im Ueberschuss zugesetzten Silbernitratlösung um, deren Ueberschuss mit Rhodanammonium zurücktitriert wird. Formaldehyd, Kaliumchlorat, Silberlösung, Salpetersäure werden zusammen im verschlossenen Glase im Wasserbade erwärmt.

$$HClO_3 + 3\ HCHO = HCl + 3\ HCOOH$$
$$HCl + AgNO_3 = AgCl + HNO_3$$

---

[1]) Ztschr. f. analyt. Chemie XV. 9.

[2]) Archiv d. Pharmazie Bd. 234; 8.

1 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung entspricht dem tausendsten Teil von 3 Molekülen Formaldehyd = 0,009 HCHO.

Diese Methode lieferte ganz unregelmässige Resultate. Jedenfalls verläuft die Reduktion der Chlorsäure nicht immer quantitativ, da ich durch Aenderung der Salpetersäure und Kaliumchlorat Zusätze stets andere Resultate erhielt. Auch eine bestimmte Zeit liess sich nicht festsetzen, in welcher die Reaktion als beendet betrachtet werden konnte.

Romyn[1]) hat ausser der von ihm gefundenen bewährten Jodmethode noch eine zweite gefunden, welche sich auf die Eigenschaft des Formaldehyds gründet, Cyankalium sofort zu addieren. Das gewöhnliche Additionsprodukt reduziert in alkalischer Lösung eine Silbernitratlösung schon in der Kälte. Wenn man aber der Silbernitratlösung zuvor einige Tropfen Salpetersäure zusetzt, so dass die Flüssigkeit nach dem Zufügen des Aldehydcyankaliumgemisches saure Reaktion beibehält, so bleibt, wenn der Formaldehyd im Ueberschuss war, der Niederschlag von Silbercyanid aus, und wenn ein Ueberschuss von Kaliumcyanid vorhanden war, wird von demselben so viel gebunden, dass auf ein Molekül Formaldehyd ein Molekül KCN kommt:

$$HCHO + KCN = HC \begin{array}{l} - OK \\ - CN \\ - H \end{array}$$

Für die Bestimmung wurde das Aldehydcyankalium-Gemisch zu der angesäuerten Silbernitratlösung gegeben und in der filtrierten Flüssigkeit der Ueberschuss des Silbers nach der Methode Vollhard bestimmt.

Romyn hat mit dieser Methode anscheinend recht gute Resultate erhalten; speziell empfiehlt er sie zur Bestimmung von Formaldehyd bei Gegenwart anderer Aldehyde oder Ketone. Ich habe quantitative Versuche in dieser Richtung nicht angestellt. Die Bestimmungen in reiner Formaldehydlösung gelangen mir nur sehr mangelhaft, da fast stets teilweise Zersetzung des Aldehydcyankaliumproduktes einzutreten schien. Die erhaltenen Differenzen gingen bis zu 10 %.

---

[1]) Ztschr. f. analyt. Chemie 36; 18.

Brochet und Cambier[1]) haben eine weitere Methode gefunden. Versetzt man eine Lösung von bekanntem Gehalt an salzsaurem Hydroxylamin mit einem Ueberschuss von wässerigem Formaldehyd, so lässt sich durch eine Titration unter Benutzung von Methylorange als Indikator nachweisen, dass die gesamte Säure des salzsauren Salzes in Freiheit gesetzt ist; es befindet sich keine Spur des Salzes mehr in der Lösung. Wendet man dagegen das salzsaure Hydroxylamin im Verhältnis zum Formaldehyd im Ueberschuss an, so lässt sich durch die gleiche Titration der Nachweis führen, dass so viel Salzsäure frei geworden ist, als der Formaldehydmenge entspricht, nach folgender Gleichung:

$$NH_2OH\,HCl + HCHO = CH_2NOH + HCl + H_2O.$$

Es wird hiebei das Formaldoxim gebildet. Als Indikator bei der Titration muss Methylorange verwendet werden, gegen welches freies Hydroxylamin alkalisch, dessen Salze dagegen neutral reagieren. Die Resultate waren befriedigend und zeigten verhältnismässige Uebereinstimmung.

In 100 ccm Formaldehydlösung

36,74 g	Formaldehyd
36,82 „	„
36,65 „	„
36,55 „	„

Methode Ripper[2]) ist eine massanalytische Bestimmung des Formaldehyds, bei welcher derselbe an Alkalibisulfit gebunden wird. Das so angelagerte saure schwefligsaure Alkali ist durch Jod nicht oxydierbar. Bestimmt man nun die nicht gebundene schweflige Säure, so hat man in der Differenz der gesamten. zugesetzten und der gebundenen schwefligen Säure ein Mass für die Menge des zu bestimmenden Aldehyds. Natürlich muss der Titer des sauren schwefligsauren Alkali bekannt sein. Die Resultate wiesen hier wieder Schwankungen bis zu 2 g auf 100 ccm Formaldehydlösung berechnet, auf.

---

[1]) Compt. rend. 120; 449.

[2]) Monatshefte für Chemie XXI. 10.

Noch weit ungenauer ist die Bestimmung des Formaldehyds mit Kalilauge[1]). Zu diesem Zwecke muss die Formaldehydlösung mit einer bekannten überschüssigen Menge Kalilauge im Wasserbade erwärmt werden; jedoch darf keine starke Erwärmung stattfinden, da sonst Verharzung eintritt. Vor dem Abkühlen wird der Alkaliüberschuss mit Normalschwefelsäure und Phenolphtalein titriert. Die Zerlegung des Formaldehyds lässt sich durch folgende Formeln ausdrücken:

$$2\,CH_2O + KOH = CH_3OH + HCOOK.$$

Beschleunigt kann der Prozess durch Erhitzen unter Druck werden. Die erhaltenen Resultate sind indes ganz ungenau, insbesondere konnte keine Zeit für die Beendigung der Reaktion festgesetzt werden. Im Durchschnitt wurde die Formaldehydlösung 2 Tage im Wasserbade erwärmt.

Als letzte ausgearbeitete massanalytische Bestimmungsmethode ist noch die Blank- und Finkenbeiner'sche[2]) verbessert von Jul. Wolff[3]) zu erwähnen. Dieselbe beruht darauf, dass man den Formaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd zu Ameisensäure oxydiert, wobei sich ameisensaures Natron bildet. Man setzt eine genau bestimmte Menge Natronlauge bei Beginn des Versuches hinzu und bestimmt nach Ueberführung des Formaldehyds in ameisensaures Natron die noch vorhandene Alkalinität durch Titration. Zu beachten ist, dass das Wasserstoffsuperoxyd meist säurehaltig ist.

1 ccm Normal-Natronlauge entspricht 0,03 g Formaldehyd. Die erhaltenen Resultate waren stets zu hoch. Die Differenzen mit anderen Methoden betrugen auf 100 ccm Formaldehydlösung berechnet 2—3 g. Die naheliegende Vermutung, dass eine weitere Oxydation des ameisensauren Natrons durch das Wasserstoffsuperoxyd zu kohlensaurem Natron vorliege, bestätigte sich nicht. Um zu erfahren, ob ein Prozess in dieser Richtung vor sich gehe, wurden bekannte Mengen Ameisensäure mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt und nach verschiedenen Stunden Einwirkungszeit die

[1]) Ztschr. f. analyt. Chemie 36; 24.

[2]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 31; 2979.

[3]) Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel 1900; 88.

Ameisensäure auf Neutralität mit Natronlauge titriert. Der Natronlaugeverbrauch war der nämliche, wie mit derselben Menge reiner Ameisensäure.

Dagegen gelang es mir bei der von Nicloux [1]) vorgeschlagenen Formaldehydbestimmung durch Oxydation desselben mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure die Fehlerquelle zu finden und die Bestimmung zu verbessern. Zu Grunde gelegt ist der Methode folgende Gleichung:

$$2\ K_2Cr_2O_7 + 8\ H_2SO_4 + 3\ CH_2O =$$
$$2\ K_2SO_4 + 2\ Cr_2(SO_4)_3 + 3\ CO_2 + 11\ H_2O.$$

Das Kaliumbichromat und die Schwefelsäure werden im Ueberschusse zugesetzt und zwar das erstere in genau bekannter Menge. Das zur Oxydation des Formaldehyds nicht verbrauchte Kaliumbichromat wird nach der Gleichung:

$$K_2Cr_2O_7 + 4\ H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4\ H_2O + 3\ O$$

weiter zersetzt. Bei Zusatz von Jodkalium wird jetzt Jod frei

$$3\ H_2SO_4 + 6\ KJ = 6\ HJ + 3\ K_2SO_4$$
$$6\ HJ + 3\ O = 3\ H_2O + 6\ J.$$

Durch Bestimmung des nun in Freiheit gesetzten Jodes mit Natriumthiosulfat findet man nun die zur Oxydation des Formaldehyds nicht verbrauchte Menge Kaliumbichromat. Aus der Differenz der beiden lässt sich dann natürlich der Formaldehydgehalt leicht berechnen.

Bezüglich der Titration ist zu bemerken, dass bei guter Verdünnung der Farbenumschlag leicht zu erkennen ist, noch besser auf Stärkezusatz. Zur Ausführung wurde die Formaldehydlösung mit einer überschüssigen Lösung des Kaliumbichromats von genau bekanntem Gehalte im Wasserbade in verschlossener Flasche mehrere Stunden auf annähernd 100 ^{0} erwärmt. Wegen eventueller Explosionsgefahr, da das Erhitzen unter Druck geschieht, wurde das Gefäss mit einer Drahtsicherung umgeben.

Die auf diese Weise gefundenen Resultate waren stets zu hoch und dabei unregelmässig. Der Grund hiezu lag in der Oxydation des fast stets in den käuflichen Formaldehydlösungen

---

[1]) Bullet. Soc. chim. 1897 XVII; 839.

noch vorhandenen Methylalkohols. Der Gehalt an demselben soll oft bis zu 10 % betragen[1]). Von mir deshalb ausgeführte Bestimmungen des Methylalkohols im Formaldehyd bestätigten das Vorkommen desselben und wurden in folgender Weise ausgeführt[1]).

Die mit der Hälfte Wasser verdünnte ungefähr 40 %ige käufliche Formaldehydlösung wird tropfenweise mit Ammoniak unter guter Kühlung bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Man fügt schliesslich noch etwas Soda hinzu, destilliert dann etwa 100 ccm ab, neutralisiert das Destillat mit verdünnter Schwefelsäure und wiederholt die Destillation. Zur quantitativen Bestimmung führt man den Methylalkohol mit Jod und rotem Phosphor in Jodmethyl über, erhitzt schliesslich am Rückflusskühler, destilliert dann das erhaltene Jodmethyl ab und misst sein Volumen im Destillat. Die gefundene Menge Methylalkohol betrug aus den drei Bestimmungen im Mittel 2,6 %. Eine andere, vielleicht genauere Bestimmung des Methylalkohols im Formaldehyd ist zur Zeit nicht bekannt.

Entsprechend diesem Methylalkoholgehalt war nun natürlich auch der Verbrauch an Kaliumbichromat grösser, da der Methylalkohol mitoxydiert wurde und demzufolge war natürlich auch die Menge des gefundenen Formaldehyds weit höher als dem wirklichen Gehalte entsprach.

Es lässt sich nun der im Formaldehyd befindliche Methylalkohol, wie schon bei seiner quantitativen Bestimmung erwähnt, entfernen, durch Versetzen der Formaldehydlösung mit überschüssigem Ammoniak unter Kühlung, und Abdampfen des erhaltenen Hexamethylentetramins auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne, wobei der Methylalkohol sich verflüchtigt. Das Hexamethylentetramin ist nicht flüchtig und wird alsdann durch Zusatz von Schwefelsäure wieder in Formaldehyd und Ammoniumsulfat zerlegt.

Meine Arbeitsweise war folgende:

Die genau abgemessene Menge von 10 ccm der käuflichen Formaldehydlösung wurde, wie oben, mit Ammoniak versetzt, der Methylalkohol verjagt und das rückgebliebene Produkt mit

---

[1]) Berichte 1901 II. 1370.

Schwefelsäure unter guter Kühlung rückzersetzt. Aldann wurde die ganze Flüssigkeit in einen Messkolben gebracht und auf 100 ccm ergänzt. Hievon wurden dann je 10 ccm der Bestimmung unterworfen.

Die Analysen ergaben jetzt ziemlich gleichmässige Resultate, so dass die Methode in ihrer jetzigen Form, obwohl sie wegen ihrer verhältnismässigen Umständlichkeit kaum weitere Verbreitung finden dürfte, den meisten der vorhandenen Methoden an Genauigkeit gleichkommen wird. Die erhaltenen Resultate betrugen im Mittel 36,5. Die Zeit der Erwärmung betrug 5—6 Stunden.

Ausser den bis jetzt aufgeführten mass- und gewichtsanalytischen Methoden existiert noch eine gasvolumetrische, gefunden von Riegler[1]), die folgendes Prinzip hat:

Bringt man Hydrazinsulfat mit einer Jodsäurelösung zusammen, so wird sämtlicher Stickstoff frei.

$$5\ N_2H_4\ H_2SO_4 + 4\ HJO_3 = 5\ N_2 + 12\ H_2O + 5\ H_2SO_4 + 4\ J.$$

Ist aber gleichzeitig Formaldehyd vorhanden, so verbindet sich dieser Körper mit dem Hydrazin zu einem Hydrazon, welche Verbindung durch Jodsäure erst nach einiger Zeit zerlegt wird. Wird demnach eine Hydrazinsulfatlösung von bekanntem Gehalt mit einer Formaldehydlösung und hierauf mittelst Jodsäure behandelt, so wird eine dem gebildeten Hydrazon entsprechende Menge Hydrazin unzerlegt bleiben und mithin das Volumen des Stickstoffes ein kleineres sein. Aus der Differenz der beiden Volumina lässt sich die Formaldehydmenge berechnen. Die Ablesung des Stickstoffvolumens ist rasch vorzunehmen, da die Jodsäure das Formaldehydhydrazon oxydiert und aller Stickstoff frei wird.

Diese Methode, sowie die folgende kolorimetrische Bestimmung, die auf Anwendung der Trillat'schen Reaktion[2]) beruht, sind von mir nicht bearbeitet worden. Die erstere wird von Riegler warm empfohlen, während über die zweite sehr verschiedene Ansichten herrschen. Sie beruht auf der Eigenschaft des Formaldehyds mit Dimethylanilin ein Kondensationsprodukt

---

[1]) Ztschr. f. analyt. Chemie 40, 92.

[2]) Ztschr. f. Nahrungs- u. Genussmittel 1899; 900.

zu bilden, welches mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung Blaufärbung gibt. Quantitativ soll man auf diese Weise durch Herstellung von Vergleichsröhrchen mit bekanntem Formaldehydgehalt ziemlich genaue Resultate erzielen können. Die Methode ist in ihrer näheren Ausfüsrung sehr umständlich und können sich natürlich eventuell die auf kolorimetrischem Wege erhaltenen Resultate an Genauigkeit nicht mit den gewichts- und massanalytischen messen. Ausserdem tritt die Bläuung auch bei Abwesenheit von Formaldehyd ein[1]) hervorgerufen durch Einwirkung von Alkohol oder sonstiger organischer Stoffe auf Dimethylanilin, womit die Hinfälligkeit der Methode bewiesen sein dürfte.

An dieser Stelle ist noch eine kolorimetrische Methode zu erwähnen, die von Farnsteiner[2]) gefunden und auf einer Anwendung der bereits unter den qualitativen Nachweisen erwähnten Pepton-Schwefelsäure Reaktion beruht[3]). Dieselbe ist jedoch nur für ganz verdünnte Formaldehydlösungen zu empfehlen.

Verwendet wurde von mir jeweils

5 ccm der betreffenden Formaldehydlösung
2 ccm einer Peptonlösung 0,25 %ig
3 ccm konzentrierte Schwefelsäure.

Eine Erwärmung, wie Farnsteiner vorschreibt, ist nicht nötig, da durch die Lösungswärme der Schwefelsäure eine gleichmässige Erwärmung stattfindet. Die Beobachtungen wurden mit dem Kolorimeter von Dubosq ausgeführt. Nötig sind natürlich Vergleichsröhrchen von bekanntem Formaldehydgehalt. Auf diese Weise gelang es mir in Lösungen von

1 : 170000
1 : 180000
1 : 190000
1 : 200000

die entsprechenden Farbtönungen sehr schön und deutlich zu unterscheiden.

---

[1]) B. M. Pilhasy. Journ. amerik. chem. Soc. 22. 132.
[2]) Forschungsbericht. 1897. 8.
[3]) a. a. O. p. 6. c.

Diesen hier nun aufgeführten, bereits vorhanden gewesenen Methoden schliesst sich nun eine von mir selbst gefundene an. Dieselbe beruht darauf, dass nach Curtius und Pulvermacher[1]) Formaldehyd mit Hydrazinhydrat ein Kondensationsprodukt bildet, analog dem von Curtius dargestellten, aus Benzaldehyd und Hydrazin erhaltenen, Benzalazin, Formalazin genannt.

Der chemische Vorgang verläuft nach folgender Gleichung:

$$2\ CH_2O + N_2H_4H_2O = C_2H_4N_2 + 3\ H_2O.$$

Auf obige Kondensation lässt sich nun eine bequeme Bestimmung des Formaldehyds gründen. Verwendet wird eine Lösung von bekanntem Hydrazinhydratgehalte, deren Titer mit $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure bestimmt wurde.

Das Hydrazinhydrat wird im Ueberschusse mit der zu untersuchenden Formaldehydlösung ohne Erwärmung digeriert und das nicht gebundene Hydrazinhydrat wieder mit $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure zurücktitriert. Als Indikator dient Methylorange. Bei der Gehaltsbestimmung des Hydrazinhydrates ist für die Berechnung zu beobachten, dass bei der Neutralisation mit Schwefelsäure ein Molekül Schwefelsäure, zwei Moleküle Hydrazin addiert und das Diammoniumsemisulfat $[N_2H_4]_2H_2SO_4$ sich bildet, nicht das Diammoniumsulfat $N_2H_4H_2SO_4$. Da der Titer des Hydrazinhydrates sich in verhältnismässig kurzer Zeit ändert; so ist er vor jeder Bestimmung mit $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure zu kontrollieren und kann man die Färbung dieser Flüssigkeit zugleich als Vergleichsfarbe bei der Rücktitrition gebrauchen. Verwendet wurden für eine Bestimmung 10 ccm einer Formaldehydlösung von ungefähr 0,4 % Gehalt, erhalten durch Verdünnen von 10 ccm käuflicher Formaldehydlösung auf 1000 ccm. Die Formaldehydlösung wurde eine Stunde lang vor Licht geschützt mit der Hydrazinhydratlösung in verschlossenem Glase stehen gelassen. Der Titer der letzteren war bekannt.

Zur Berechnung dienen folgende Ansätze:

Für die Rücktitration

1. $^1/_2\ H_2SO_4 : N_2H_4H_2O =$ gebundene $H_2SO_4 : X.$

---

[1]) Chem. Ges. Ber. 1893. 26; 2630.

Obige Gleichung dient gleichzeitig zur Titerstellung der Hydrazinhydratmenge.

Die auf diese Weise berechnete, nicht vom Formaldehyd gebundene Hydrazinhydratlösung wird nun von der gesamten, ursprünglich zugesetzten Hydrazinlösung abgezogen. Das zur Formalazinbildung verbrauchte Hydrazin bildet die Differenz. Da man den Gehalt des letzteren vorher ermittelt hat, kann man nun leicht mittelst des zweiten Ansatzes

$$N_2H_4H_2O : 2\,CH_2O = \begin{matrix}\text{Differenz aus zugesetzter}\\ \text{und gebundener Menge}\\ N_2H_4H_2O\end{matrix} : X$$

den Formaldehydgehalt der Lösung berechnen.

Bei den hier aufgeführten Analysen, die in reiner Formaldehydlösung gemacht worden waren, betrug der Gehalt von 10 ccm Hydrazinhydratlösung

0,062 g.

Bei der Rücktitration wurden verbraucht 6,2 ccm $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure.

Die Differenz aus zugesetzter und nicht gebundener Hydrazinhydratmenge betrug

0,031 g.

Diese 0,031 g Hydrazinhydrat entsprechen wieder 0,0372 g CH_2O in 10 ccm der verdünnten Lösung oder mit 1000 multipliziert = 37,2 g Formaldehyd in 100 ccm käuflicher Lösung.

Die Kontrollanalysen mit der Jodmethode ergaben 37,13 g Formaldehyd im Mittel als Resultat.

Das Verfahren erfreut sich also ungefähr derselben Genauigkeit, wie die Jodmethode und hat mit dieser die bequeme Arbeitsweise gemein. Vor derselben hat sie jedoch den Vorzug, dass sie auch in alkoholhaltigen Formaldehydlösungen verwendbar ist, während erstere infolge Jodoformbildung hier unbrauchbar wird. Das Hydrazinhydrat wurde in 50 %iger Lösung von Schuchardt in Görlitz bezogen. Verwendet zu Formaldehydbestimmungen wurde dasselbe meist $^1/_2$—1 %ig. In dieser Lösung, wie auch 50 %ig war das Hydrazinhydrat bei normaler Temperatur und vor Licht

geschützt monatelang haltbar. Der Titer zeigte während dieser Zeit successive geringe Abnahme.

Ausser den Formaldehydbestimmungen aus reinem Lösungsmittel wurden noch solche aus damit versetzten Lebensmitteln mittelst der Hydrazinmethode gemacht. Als Kontrollmethoden dienten die Romyn'sche Jodmethode und die von Vanino gefundene gewichtsanalytische Bestimmung mit Silbernitrat. Der Formaldehyd wurde durch Destillation vom betreffenden Lebensmittel getrennt und das Destillat in einer Vollhardt'schen Vorlage in Wasser aufgefangen. Die zugesetzten Formaldehydmengen waren mir unbekannt.

I. Quantitative Bestimmung aus Milch.

Derselben waren auf 400 ccm Flüssigkeit 25 ccm einer Formaldehydlösung von 0,4634 g Formaldehyd in 100 ccm zugesetzt worden. 100 ccm Milch wurden zuerst mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und erwärmt zur Abscheidung der Eiweisskörper, alsdann mit wasserfreiem Natriumsulfat bis zur Sättigung versetzt und 30 ccm unter guter Kühlung abdestilliert.

Auf je 100 ccm waren zugesetzt worden

0,02896 g Formaldehyd.

Die erhaltenen Resultate betrugen:

1. nach der Jodmethode

0,0258 g

2. nach der Hydrazinmethode

0,02535 g
0,0244 „

3. nach Vanino mit Silbernitrat

0,0263 g.

Es lagen also immerhin erhebliche Differenzen bei sämtlichen Methoden mit der zugesetzten Menge vor. Dieselben erklärte ich mir jedoch aus dem Formaldehydverlust, der bei der der Destillation vorhergegangenen Erwärmung zur Abscheidung der Eiweisskörper wohl stattgefunden hatte.

Bei der zweiten Formaldehydbestimmung aus Milch suchte ich diesen Verlust zu vermeiden, indem ich sowohl Schwefelsäure als auch Natriumsulfat hinzugab, den Kolben sogleich mit dem Kühler verband und dann erst erwärmte.

Die Resultate waren in der Tat besser geworden.

Zugesetzt waren auf 100 ccm 0,032438 g Formaldehyd.

Gefunden wurden:

1. nach der Jodmethode

0,03217 g } in 100 ccm
0,03195 „ }

2. nach Vanino

0,0316 g in 100 ccm

3. mit der Hydrazinhydratmethode

0,0316 g } in 100 ccm
0,032 „ }

II. Quantitative Bestimmung aus Wein.

Auf 100 ccm desselben waren 0,03707 g Formaldehyd gegeben.

Hier und bei den folgenden Bestimmungen aus Bier war die Jodmethode nicht verwendbar, wegen des mit Alkohol entstehenden Jodoforms.

Erhaltene Resultate nach Vanino:

a) mit Silbernitrat

0,0340 g } in 100 ccm
0,0369 „ }

b) mit Hydrazinhydrat

0,03588 g }
0,0364 „ } in 100 ccm
0,0362 „ }

III. Quantitative Bestimmungen aus Bier.

Auf je 100 ccm waren gegeben

0,01192 g Formaldehyd

Resultate:

a) nach Vanino

0,0109 g }
0,0113 „ } in 100 ccm

b) mit Hydrazinhydrat

0,0108 g }
0,0117 „ } in 100 ccm
0,0114 „ }

Hiermit dürfte die Brauchbarkeit der neuen Methode bewiesen sein.

Lebenslauf.

Verfasser vorliegender Arbeit, August Pfaff, katholischer Konfession, wurde geboren am 6. Oktober 1875 zu Würzburg, als Sohn des Kunstgärtners Daniel Pfaff und seiner Ehefrau Frieda, geb. Geisel.

Er besuchte die Volksschule zu Würzburg, alsdann das neue Gynasium daselbst, welches er mit dem Einjährig-Freiwilligen Berechtigungszeugnis verliess, um sich dem Apothekerfache zu widmen. Nach bestandenem Apothekergehülfenexamen und Absolvierung der dreijährigen vorgeschriebenen Konditionszeit als Apothekergehülfe bezog er im Wintersemester 1898/99 die Universität Würzburg als cand. pharm.

Im Sommersemester 1900 bestand er das pharmazeutische Approbationsexamen, desgleichen im Wintersemester 1900/01 die chemische Verbandsprüfung bei Herrn Professor Dr. Medicus, unter dessen Leitung auch beifolgende Arbeit, in der Zeit vom Sommersemester 1901 bis Wintersemester 1902/03 inklusive, ausgeführt wurde.

Während seiner Studienzeit wurden von ihm die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten besucht: Hantzsch, Kraus, Lehmann, Ley, Medicus, Joh. Müller, Reitzenstein, Röntgen, Tafel, Wien, Wislicenus.

Allen diesen seinen hochverehrten Lehrern spricht der Verfasser an dieser Stelle für das ihm jederzeit entgegengebrachte Wohlwollen, seinen herzlichsten Dank aus.